

論 文

UDC 669.046.558.5 : 669.71 : 541.127 : 531.756 : 669.15'71-404

クヌーゼンセル-質量分析法による Fe-Al 合金の熱力学的研究*

一瀬 英爾** · 山内 隆*** · 盛 利貞**

Knudsen Cell-Mass Spectrometric Study of the Thermodynamics of the Iron-Aluminum Alloys

Eiji ICHISE, Takashi YAMAUCHI, and Toshisada MORI

Synopsis:

Activity coefficients of Al and Fe in Al-Fe alloys were measured in the temperature range from 1 400 to 1 600°C by the use of knudsen cell mass spectrometer.

Activity curves through the whole composition range were shown for 1 400 °C.

At higher temperatures, measurements with alloys of high aluminum concentrations and at lower temperatures, measurements with alloys of low aluminum concentrations could not be performed because of experimental difficulties.

It was confirmed that the activity coefficient of Al followed Darken's quadratic formalism in the temperature and composition ranges investigated.

From the temperature dependence of the value $\lim \ln(I_{Al}^+ N_{Fe} / I_{Fe}^+ N_{Al})$, the temperature dependence of $\ln \gamma_{Al}$ was determined. By combining the equations of temperature dependences of $\ln \gamma_{Al}$ and α_{FeAl} , the following equations were derived for the activity coefficient of Al in Al-Fe alloys.

$\ln \gamma_{Al} = -(2\ 880/T + 1.95)(1 - N_{Al})^2 - 5\ 770/T + 3.51$
for solid alloys with $N_{Al} \leq 0.33$

$\ln \gamma_{Al} = -(5\ 060/T + 0.50)(1 - N_{Al})^2 - 3\ 490/T + 2.05$
for liquid alloy with $N_{Al} \leq 0.17$.

The temperature dependence of the interaction parameter $\varepsilon_{Al}^{(A)}$ can be given by

$\varepsilon_{Al}^{(A)} = 5\ 760/T + 3.9$
for solid alloy and

$\varepsilon_{Al}^{(A)} = 10\ 100/T + 1.0$
for liquid alloy.

From these equations values for γ_{Al} and $\varepsilon_{Al}^{(A)}$ at 1 600°C are calculated as follows:

$\gamma_{Al} = 0.049$ and $\varepsilon_{Al}^{(A)} = +6.4$.

Temperature dependences of γ_{Fe} and $\varepsilon_{Fe}^{(F)}$ are also derived as:

$\ln \gamma_{Fe}(S) = 3\ 140/T - 5.79$

$\ln \gamma_{Fe}(L) = 440/T - 4.30$

and $\varepsilon_{Fe}^{(F)} = 2\ 280/T + 6.93$

From these equations, values for γ_{Fe} and $\varepsilon_{Fe}^{(F)}$ at 1 600°C are calculated as follows:

$\gamma_{Fe}(L) = 0.017$ and $\varepsilon_{Fe}^{(F)} = +8.2$

From the temperature dependence of $\ln \gamma_{Al}$, the limiting molar heat of mixing of Al in Al-Fe alloy at the infinite dilution of Al was calculated to be -17 000 cal.

The obtained values were compared with the results of the previous investigators.

1. 緒 言

Al は製鋼工程において脱酸剤として用いられ、溶鉄中におけるその熱力学挙動は多くの研究者によつて研究されている。1 600°C における溶融 Ag および Fe 相への Al の分配を研究した CHIPMAN ら¹⁾は 520°C 以下で Hi-

LLERT によつてなされた固体 Al-Ag 合金の Al に関する e.m.f. の測定値を固相線まで外挿し、溶融 Al-Ag 合金の Al の活量係数 $\gamma_{Al}(\text{in Ag})$ を状態図より計算した。さらにこうして得られた値から $\ln \gamma_{Al}(\text{in Ag})$ が $1/T$ に逆比例するという仮定を置いて 1 600°C の $\gamma_{Al}(\text{in Ag})$ を求め分配平衡値を用いて 1 600°C における Al-

* 昭和 51 年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1976)

** 京都大学工学部 工博 (Faculty Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyō-ku Kyoto 606)

*** 日新製鋼(株) (Nisshin Seiko K.K.)

Fe合金中のAlの活量係数 γ_{Al} を決定した。700~980°Cの温度範囲で熔融Al-Ag合金をe.m.f.法で研究したWILDERら²⁾は γ_{Al} (in Ag)の値を1600°Cまで外挿し、CHIPMANらの分配値を用いて γ_{Al} を決定した。PEHLKE³⁾は熔融Al-Fe合金の γ_{Al} を Fe_2Al_5 の融点である1200°Cの近傍で状態図より計算し、正則溶液の仮定により1600°Cへ外挿した。GROSSら⁴⁾は920°CではAl-Fe-AlF₃上のAlFの蒸気圧を、1300°CではAl-Fe合金上のAlの蒸気圧を測定してAl-Fe合金のAlの活量を求めた。ELDRIDGEら⁵⁾は固体Al-Fe合金のAlの活量を900°Cにおいて等圧法により決定した。COSKUNら⁶⁾は流動法により熔融Al-Fe合金のAlの活量を1315°Cで求めた。WOOLLEYら⁷⁾は高温熱量計を用いてAl-Fe合金の混合熱を1600°Cで測定した。彼らはまたCHIPMANらの分配実験結果とWILDERらのAg-Al合金のAl活量に関する実験結果を検討しなおして γ_{Al} を求めた。最近BELTONら⁸⁾は質量分析法を用いて熔融Al-Fe合金の活量を1600°Cで測定した。

最後に挙げた研究以外は、従来の研究のほとんどが間接的であり、比較的低温での実測値に基づき広範囲な外挿によつて行われているが、直接的な測定であつても測定は比較的低温で行なわれている。 γ_{Al} の温度依存性に関する系統的な実験は行われていない。これは1600°Cにおける γ_{Al} の決定がBELTONら以外にはCHIPMANらのAlのFeとAgへの分配実験に基づいており、この実験が1600°Cのみで行われていないということの当然の結果である。

本研究ではAl-Fe合金の活量係数およびその温度依存性を1400~1600°Cの温度範囲でクヌーゼンセル質量分析計を用いて測定した。

2. 実験

2.1 実験原理

温度 T にあるクヌーゼンセル内の i を成分として含む溶液に対して、セル内の分圧 P_i とイオン強度 I_i^+ との間に次の関係が成立する。

$$P_i = k_i I_i^+ T \dots \dots \dots (1)$$

ここで k_i はイオン種、セルとイオン源との幾何学的因子などに依存する係数である。また2元系溶液に対して活量係数はイオン強度比から次式によつて求められることが知られている⁹⁾。

$$\ln \gamma_1 = \int_{N_1=1} N_2 d \{ \ln (I_1^+ / I_2^+) - \ln (N_1 / N_2) \} \dots \dots \dots (2)$$

ここで γ_1 は純粋物質を標準状態とする成分1の活量係

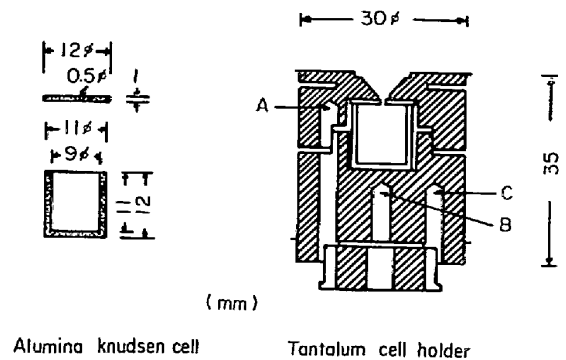


Fig. 1. Knudsen cell and cell holder.

数、 N_1 , N_2 は溶液中の成分1, 2の原子分率である。

2.2 装置

実験に使用した装置は日立クヌーゼンセル質量分析計RM6Kである。本装置の詳細はすでに報告した¹⁰⁾。

Al₂O₃製クヌーゼンセルおよびタンタル製セルホルダーをFig. 1に示した。

2.3 試料

下記の組成を持つ純鉄*を使用した。C; 0.01, Si; 0.001~3, Mn; <0.01, Cu; <0.005, Ni; <0.01, Cr; <0.01, Al; <0.003, O; <0.003, N; 0.0010, Ti; <0.005, V; 0.001 (単位は重量%)。またAlは99.995%の純度を有するものを使用した。一部の試料はFeとAlとをAl₂O₃るつぼを使用して1atmのHe雰囲気中で溶解合金させたものを使用した。また一部の試料は上の方法で作った合金とFeとを直接クヌーゼンセル中に装入し加熱熔融させた。いずれの場合も実験の前後で装入試料の重量変化は非常に小さく、実験中の時間経過に伴うイオン強度比の変化も見られなかつたので装入組成をもつて試料の組成とした。

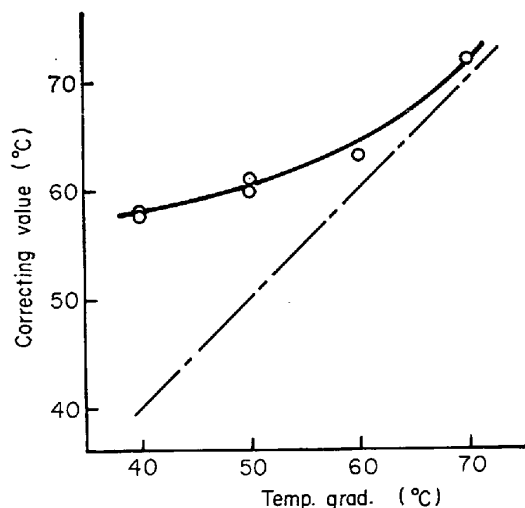
2.4 測温

測温はセルホルダーの2カ所(Fig. 1のA, B)で行なつている。セル内の試料の真温度決定は加藤、古川¹¹⁾により提案された方法で行ない、B点での測温値を補正した。A, B両点における温度を等しくするとオリフィス付近の温度が下がり試料蒸気の蒸着が起こる。B点の温度をA点のそれよりも高くするとこの蒸着が起こらなくなるが、蒸着が起こらない最小の温度差—この時セル内は均熱されていると考えられる—は50°Cであつた。またこの温度差とB点における補正值との間にはFig. 2に示すような関係がある。温度差50°Cのとき補正值は61°Cとなつた。

2.5 Fe-Al-Al₂O₃系からの蒸発分子種とイオン化電圧

一例として $N_{Al}=0.5$, 1470°C, イオン化電圧30Vの

* 純鉄をご提供いただいた(株)神戸製鋼所に感謝します。



Ordinate : Temperature of melt-Temperature at point B
Abscissa : Temperature at point A-Temperature at point B
Points A and B are shown in Fig. 1

Fig. 2. Change in the correcting value with the temperature gradient of the cell holder.

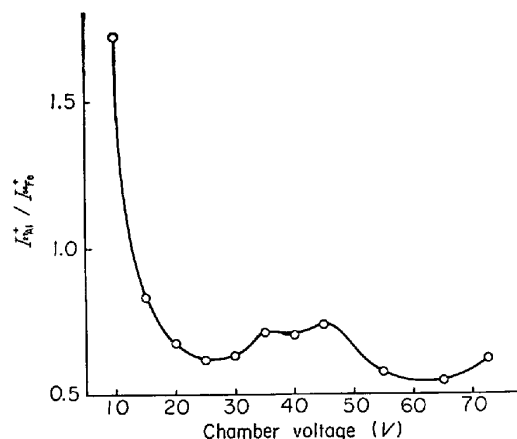
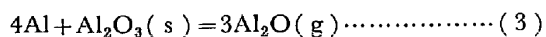


Fig. 3. Effect of the chamber voltage on the ion ratio.

とき、イオン強度の比 $I_{Al}^+ : I_{Al_2O}^+ : I_{AlO}^+ : I_{Al}^+$ は 58 : 23 : 1.4 : 1 となった。これはるつば材 Al_2O_3 と Al との間に



などの反応が起こっているためと考えられる。 I_{Al}^+ / I_{Fe}^+ の比をイオン化電圧に対して示したのが Fig. 3 である。この値は 20V 以下で急激な変化を示している。 Al_2O のフラグメントを考慮に入れてイオン化電圧を 30V にえらんだ。

2.6 測定

質量分析計は次のような条件で動作させた。イオン化電圧 30V, 全エミッション電流 200 μ A, イオン加速電圧 3200V, イオン源温度 210°C, 出射スリット幅 0.075 mm, コレクタースリット幅 0.115 mm. このような条件でクヌーゼンセルからの各蒸発種はすべてバックグラ

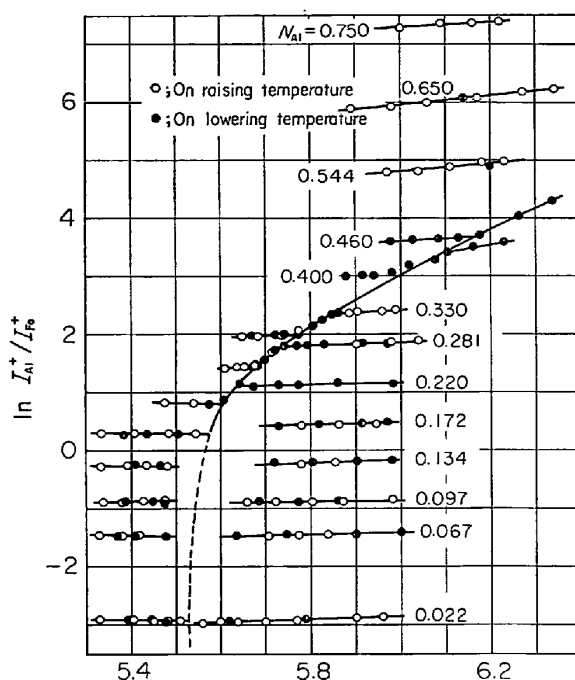


Fig. 4. Experimental results for the Fe-Al alloys.

ウンドピークと分離された。被測定ピークがクヌーゼンセルからのものであることはシャッターの閉鎖で確認された。一回の測定は次のようにして行われた。約 2 g の試料をクヌーゼンセルに装入し、合金の融点の約 30°C 上まで加熱し、この温度で ^{27}Al , $^{27}Al_2O$, ^{56}Fe のイオン強度 I_{Al}^+ , $I_{Al_2O}^+$, I_{Fe}^+ が一定値を示すまで保持し、合金を均一化した。そのうち、 I_{Al}^+ , $I_{Al_2O}^+$, I_{Fe}^+ 、さらに I_{Al}^+ をこの順に測定し、最初と最後の I_{Al}^+ の値が一致すれば、セル温度を 20~30°C 上昇させ、熱平衡に到達したのち上述のイオン強度測定を行う。これを最高温度まで繰返したのち、降温過程でも同様の測定を繰返した。一回の測定には約 6 h を要した。

3. 実験結果

測定されたイオン強度比の対数 $\ln I_{Al}^+ / I_{Fe}^+$ をセルの絶対温度の逆数 $1/T$ に対して示したのが Fig. 4 である。○および●印で示されたデータはそれぞれ昇温および降温時に測定されたことを示す。各組成の測定値は固相および液相域でそれぞれよい直線性を示している。固液両相をつなぐ曲線は固液共存域を示している。各組成の固相および液相の直線が曲線と交わる温度はその組成の固相線および液相線温度を与える。高温で高 Al 試料の場合るつばの Al_2O_3 と Al との反応が激しくなるため測定が困難となり、また低温では低 Al 試料の場合、 I_{Al}^+ の感度が低下するため測定が困難となった。そのため全組成範囲にわたって測定値があるのは 1400°C 附

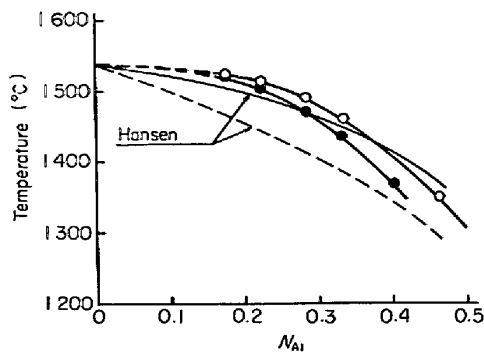


Fig. 5. Solidus and liquidus of the Fe-Al alloy.

近のみとなつた。

Fig. 5 に Fig. 4 より求めた固相線および液相線を Hansen の状態図¹²⁾からのそれとともに示した。1400 °C における固相および液相線組成はそれぞれ $N_{Al} = 0.358$ および 0.406 となつた。

3.2 1400°C における活量および活量係数の計算

DARKEN の二乗形式¹³⁾が適用できる合金に対しては (2) 式の積分関数は次のように簡単になる。

成分 1 側の溶液では

$$\ln \gamma_1 = \alpha_{12} N_2^2 \dots\dots\dots (4)$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha_{12} (1 - N_2)^2 + I \dots\dots\dots (5)$$

ここで α_{12} と I は一定温度で定数である。(4), (5) 式から

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = -2\alpha_{12} N_2 + \alpha_{12} + I \dots\dots\dots (6)$$

一方, $\gamma_i = a_i/N_i = P_i/P_i^\circ \cdot N_i$

ここで P_i° は純成分 i の蒸気圧である。したがつて

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} - \ln \frac{N_2}{N_1} \dots\dots\dots (7)$$

(1) 式を (7) 式に代入し, (6) 式と等置すれば

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_2^\dagger}{I_1^\dagger} - \ln \frac{N_2}{N_1} &= -2\alpha_{12} N_2 + \alpha_{12} + I \\ -\ln \frac{k_2}{k_1} + \ln \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} &\dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

を得る。(8) 式において第 2 項以降の各項は一定温度で定数である。したがつて積分関数は一定温度で N_2 の一次関数となる。もう一方の成分 2 側の溶液においても DARKEN の二乗形式が成立するならば

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_2^\dagger}{I_1^\dagger} - \ln \frac{N_2}{N_1} &= -2\alpha_{21} N_2 + \alpha_{21} - I' \\ -\ln \frac{k_2}{k_1} + \ln \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} &\dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

となり, ここでも積分関数は N_2 の一次関数となる。

1400°C における $\ln(I_{Al}^\dagger/I_{Fe}^\dagger) - \ln(N_{Al}/N_{Fe})$ の値を N_{Al} に対して示したのが Fig. 6 である。データは固液

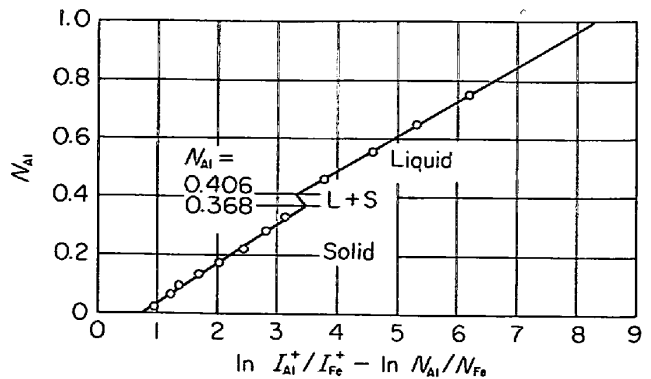


Fig. 6. Integration curve for the Fe-Al alloy at 1400°C.

両相においてよい精度で直線で表わすことができ, Fe-Al 合金は DARKEN の二乗形式によく従うことが判る。二相領域における $\ln(I_{Al}^\dagger/I_{Fe}^\dagger)$ の値は Fig. 4 より 2.93 で一定である。この領域の曲線は $2.93 - \ln(N_{Al}/N_{Fe})$ で示され, さきに求めた固相線および液相線濃度で終わっている。このことを考慮に入れて両相のデータを表わす直線を求めると次のようになった。 $0 \leq N_{Al} \leq 0.368$ の固相に対して,

$$\ln(I_{Al}^\dagger/I_{Fe}^\dagger) - \ln(N_{Al}/N_{Fe}) = 7.344 N_{Al} + 0.742 \dots\dots\dots (10)$$

$0.406 \leq N_{Al} \leq 1$ の液相に対して,

$$\ln(I_{Al}^\dagger/I_{Fe}^\dagger) - \ln(N_{Al}/N_{Fe}) = 8.362 N_{Al} - 0.085 \dots\dots\dots (11)$$

(2) 式に従つて (10), (11) 式を積分し得られた活量係数および活量を Table 1 および Fig. 7 に示した。活量 $a(s)$ および $a(l)$ はそれぞれ固体および液体の純粋成分を標準状態に取つたものを示す。標準状態の変換には Fe および Al の 1400°C における溶融の自由エネルギーとして $\Delta G_{Al} = -1685$, $\Delta G_{Fe} = 270 \text{ cal}^{14)}$ を用いた。無限稀薄溶液における活量係数 γ_{Al}° および $\gamma_{Fe}^\circ(s)$ はそれぞれ 0.027 および 0.020 となつた。

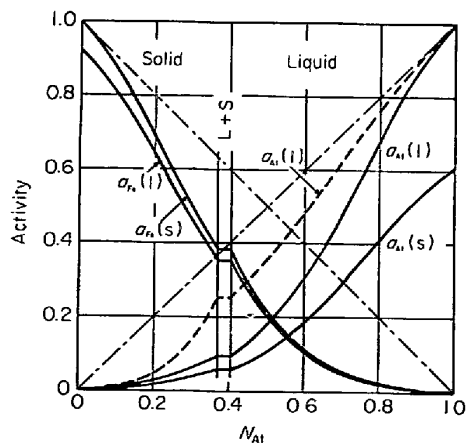


Fig. 7. Activities in the Fe-Al alloy at 1400°C.

Table 1. Activity coefficients and activities in Fe-Al alloy at 1400°C.

N_{Al}	$\gamma_{Al}(l)$	$a_{Al}(l)$	$a_{Al}(s)$	$\gamma_{Fe}(s)$	$a_{Fe}(s)$	$a_{Fe}(l)$
0.000	0.027	0.000	0.000	1.000	1.000	0.923
0.100	0.055	0.005	0.003	0.964	0.868	0.801
0.200	0.103	0.021	0.013	0.861	0.689	0.636
0.300	0.180	0.054	0.033	0.716	0.501	0.462
0.368	0.252	0.093	0.056	0.605	0.382	0.353
0.406	0.229	0.093	0.056	0.644	0.382	0.353
0.500	0.352	0.176	0.106	0.451	0.226	0.209
0.600	0.513	0.308	0.185	0.284	0.114	0.105
0.700	0.687	0.481	0.290	0.165	0.050	0.046
0.800	0.845	0.676	0.407	0.088	0.018	0.017
0.900	0.959	0.863	0.520	0.043	0.004	0.004
1.000	1.000	1.000	0.602	0.020	0.000	0.000

3.3 活量係数の温度依存性

鉄側合金では測定が 1600°C まで行われているので、これを用いて α_{FeAl} , γ_{Al}^s の温度依存性を求めた。

$\ln(I_{Al}^s/I_{Fe}^s) - \ln(N_{Al}/N_{Fe})$ の値は 1400°C から 1600°C の温度範囲で、固相域では $N_{Al} \leq 0.33$ の範囲で、また液相域では $N_{Al} \leq 0.17$ の範囲で一定温度で N_{Al} の一次関数であることが確められた。すなわち、この温度・組成範囲では固体および液体 Fe-Al 合金に対して DARKEN の二乗形式がよく成立することが判る。すなわち、

$$\ln(I_{Al}^s/I_{Fe}^s) - \ln(N_{Al}/N_{Fe}) = -2\alpha_{FeAl}N_{Al} + \ln \rho^o \quad (12)$$

ここで定数 $\ln \rho^o$ は次のような意味を持つ。今

$$\ln(I_{Al}^s/I_{Fe}^s) - \ln(N_{Al}/N_{Fe}) = \ln \rho$$

とおく。(7)式と(1)式とを組合わせると

$$\ln \rho = \ln(\gamma_{Al}/\gamma_{Fe}) + \ln(P_{Al}^s/P_{Fe}^s) - \ln(k_{Al}/k_{Fe}) \quad (13)$$

を得る。 $\lim_{N_{Al} \rightarrow 0} \gamma_{Fe} = 1$ であるから

$$\lim_{N_{Al} \rightarrow 0} \ln \rho = \ln \gamma_{Al}^s + \ln\left(\frac{P_{Al}^s}{P_{Fe}^s}\right) - \ln(k_{Al}/k_{Fe}) \equiv \ln \rho^o \quad (14)$$

と置くことができる。

各温度で $\ln(I_{Al}^s/I_{Fe}^s) - \ln(N_{Al}/N_{Fe})$ を N_{Al} に対してプロットすると直線関係が得られ、その勾配および $N_{Al}=0$ の値から(12)式により α_{FeAl} および $\ln \rho^o$ の値が求められる。これらの値を $1/T$ に対して示したのが Fig. 8 である。図中の直線は次式で表わされる。固相に対して

$$\alpha_{FeAl} = -2880/T - 1.95 \quad (15)$$

$$\ln \rho^o = 1440/T - 0.12 \quad (16)$$

液相に対して

$$\alpha_{FeAl} = -5060/T - 0.50 \quad (17)$$

$$\ln \rho^o = -1160/T + 1.37 \quad (18)$$

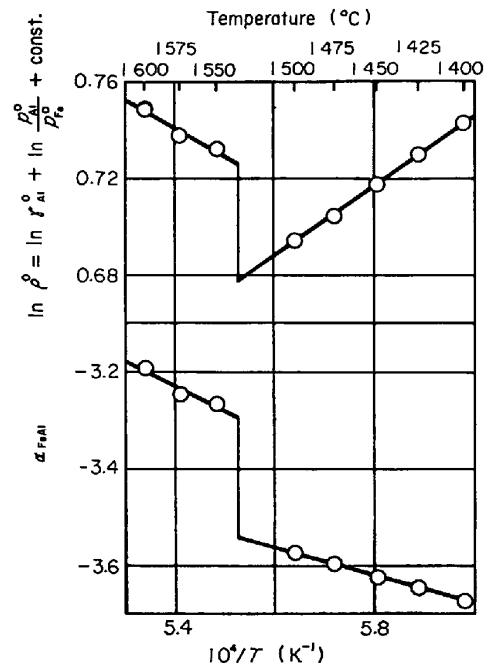


Fig. 8. Temperature dependence of $\ln \rho^o$ and α_{FeAl} .

一方、 $\ln \rho^o$ を $1/T$ で微分すると

$$\partial \ln \rho^o / \partial(1/T) = \partial \ln \gamma_{Al}^s / \partial(1/T) + (\Delta H_{Fe}^s - \Delta H_{Al}^s) / R \quad (19)$$

を得る。ここで ΔH_{Fe}^s と ΔH_{Al}^s はそれぞれ Fe および Al の蒸発熱であり、固体 Fe に対して $\Delta H_{Fe}^s = 93940$ cal, 溶融 Fe に対して $\Delta H_{Fe}^s = 88590$ cal, 溶融 Al に対して $\Delta H_{Al}^s = 73900$ cal¹⁵⁾を用い、 $\partial \ln \rho^o / \partial(1/T)$ に(16), (18)式の値を代入すると次式を得る。固相に対して、

$$\partial \ln \gamma_{Al}^s / \partial(1/T) = -8650 \quad (20)$$

液相に対して

$$\partial \ln \gamma_{Al}^s / \partial(1/T) = -8550 \quad (21)$$

(20), (21)式を積分して $\ln \gamma_{Al}^s$ の温度依存性を求める

ためには Fe の m.p. における γ_{Al}° の変化を知らねばならない。Fig. 8 から m.p. における $\ln \rho^{\circ}$ の変化が 0.049 であることが判る。m.p. においては固液両相の P_{Fe}° は等しいからこの差 0.49 は $1/\gamma_{Al}^{\circ}$ の差に等しい。この値と、すでに求めた 1400°C における $\gamma_{Al}^{\circ}=0.027$ を用いると (20), (21) 式の積分は可能となり次式が得られる。固体 Fe-Al 合金に対して、

$$\ln \gamma_{Al}^{\circ} = -8650/T + 1.56 \quad \dots\dots\dots (22)$$

溶融 Fe-Al 合金に対して、

$$\ln \gamma_{Al}^{\circ} = -8550/T + 1.55 \quad \dots\dots\dots (23)$$

α_{FeAl} の表式 (15), (17), $\ln \gamma_{Al}^{\circ}$ の表式 (22), (23) より二乗形式の定数 I を求め、温度および組成の関数として $\ln \gamma_{Al}$ を導いた。

$N_{Al} \leq 0.33$ の固体合金に対して

$$\ln \gamma_{Al} = -(2880/T + 1.95) (1 - N_{Al})^2 - 5770/T + 3.51 \quad \dots\dots\dots (24)$$

$N_{Al} \leq 0.17$ の溶融合金に対して

$$\ln \gamma_{Al} = -(5060/T + 0.50) (1 - N_{Al})^2 - 3490/T + 2.05 \quad \dots\dots\dots (25)$$

また (5) 式より $\epsilon_{Al}^{(A1)} = \lim_{N_{Al} \rightarrow 0} \partial \ln \gamma_{Al} / \partial N_{Al} = -2\alpha_{FeAl}$

であるから (15) および (17) 式の -2 倍は $\epsilon_{Al}^{(A1)}$ の温度依存性を表わす。

また $\ln \gamma_{Al}^{\circ}$ の温度依存式 (20), (21) 式より無限希薄溶液における Al の部分モル溶解熱が得られる。この値は固体鉄に対して -17 200, 溶鉄に対して -17 000 cal となった。この値は WOOLLEY ら⁷⁾の求めた -15 350 cal に近い。

γ_{Fe}° の温度依存性も同様な方法で求めた。すなわち、

$$\ln (I_{Fe}^{\circ} / I_{Al}^{\circ}) - \ln (N_{Fe} / N_{Al}) = \ln \rho_{Fe}^{\circ} \quad \dots\dots\dots (26)$$

とおく。 $\ln \rho_{Fe}^{\circ}$ は Fig. 7 の場合と同様に N_{Fe} の一次関数として表わすことができる。すなわち、

$$\ln \rho_{Fe}^{\circ} = -2\alpha_{AlFe} N_{Fe} + \ln \rho_{Fe}^{\circ} \quad \dots\dots\dots (27)$$

ここで、 $\ln \rho_{Fe}^{\circ} \equiv \lim_{N_{Fe} \rightarrow 0} \ln \rho_{Fe}^{\circ} \quad \dots\dots\dots (28)$

$\ln \rho_{Fe}^{\circ}$ と α_{AlFe} の温度依存性は次式で示される。

$$\ln \rho_{Fe}^{\circ} = -6950/T - 4.098 \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\alpha_{AlFe} = -1140/T - 3.463 \quad \dots\dots\dots (30)$$

これらの式と、すでに求めた 1400°C における $\gamma_{Fe}^{\circ}(s) = 0.020$ とから $\ln \gamma_{Fe}^{\circ}(s)$ と $\epsilon_{Fe}^{\circ}(s)$ の温度式を導いた。

$$\ln \gamma_{Fe}^{\circ}(s) = 3140/T - 5.79 \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\ln \gamma_{Fe}^{\circ}(l) = 444/T - 4.30 \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$\epsilon_{Fe}^{\circ}(s) = 2280/T + 6.93 \quad \dots\dots\dots (33)$$

4. 考 察

$\ln \gamma_{Al}^{\circ}$ と $\epsilon_{Al}^{(A1)}$ と温度との関係を Fig. 9 に、また

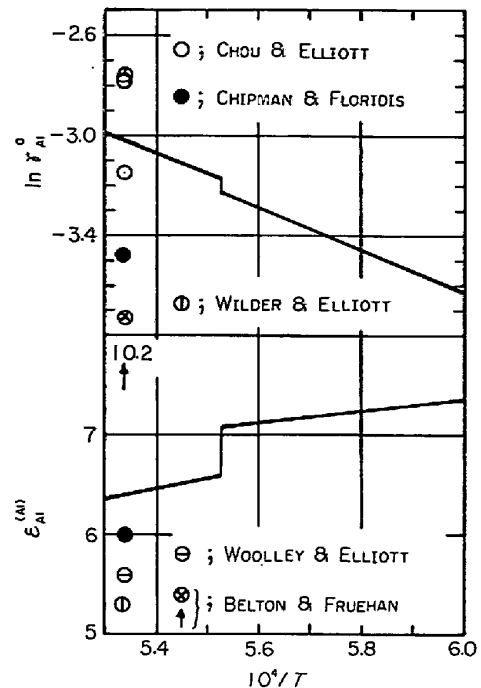


Fig. 9. Variation of $\ln \gamma_{Al}^{\circ}$ and $\epsilon_{Al}^{(A1)}$ with temperature.

Table 2. Values for γ_{Al}° and $\epsilon_{Al}^{(A1)}$ at 1600°C.

Investigators	γ_{Al}°	$\epsilon_{Al}^{(A1)}$
CHOU and ELLIOTT	0.043	—
CHIPMAN and FLORIDIS	0.031	+ 6.0
WILDER and ELLIOTT	0.063	+ 5.3
WOOLLEY and ELLIOTT	0.061	+ 5.6
BELTON and FRUEHAN	0.024	+ 10.2
This study	0.049	+ 6.4

1600°C におけるその値を他の研究者の値とともに Table 2 に示した。本測定結果は $\gamma_{Al}^{\circ}(1600^{\circ}\text{C})$ の値は CHOU ら¹⁶⁾, WILDER らおよび WOOLLEY らの値とよい一致を示し、 $\epsilon_{Al}^{(A1)}(1600^{\circ}\text{C})$ の値は CHIPMAN らの値と一致した。

各組成における $\ln(I_{Al}^{\circ} / I_{Fe}^{\circ})$ と $1/T$ の関係を 1600°C まで外挿し、1600°C における (2) 式の積分を行い γ_{Al} と γ_{Fe} とを求めることができる。この方法によると 1600°C における γ_{Al}° と γ_{Fe}° の値としてそれぞれ 0.041 および 0.021 を得た。しかし Fig. 4 の各直線の勾配は比較的ばらつきが大きく、あまり高温まで外挿することは好ましくないと考えたので、この値は採らなかつた。

すでに述べたように、 Al_2O ガスが Al とるつぼとの反応によつて発生する。この反応が平衡にあるとすると a_{Al} は次式で示される。

$$a_{Al} = (1/K) (P_{\text{Al}_2\text{O}} / a_{\text{Al}})^3 = (1/K) (P_{\text{Al}_2\text{O}} / P_{\text{Al}})^3 P_{\text{Al}}^{\circ 3} \quad \dots\dots\dots (34)$$

ここで K は (3) 式の反応の平衡定数である。(1) 式より

$$P_{Al_2O}/P_{Al} = (k_{Al_2O}/k_{Al}) (I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}) \dots\dots\dots (35)$$

(35)式を(34)式に代入して

$$\ln a_{Al} = 3 \ln (I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}) - \ln K + 3 \ln P_{Al}^{\circ} + 3 \ln (k_{Al_2O}^{\dagger}/k_{Al}) \dots\dots\dots (36)$$

あるいは

$$\ln \gamma_{Al} = 3 \ln (I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}) - \ln N_{Al} + C \dots\dots\dots (37)$$

ここで $C = -\ln K + 3 \ln P_{Al}^{\circ} + 3 \ln (k_{Al_2O}^{\dagger}/k_{Al})$

C は一定温度で定数である。Fig. 10 に $3 \ln (I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger})$ を $1/T$ に対して示した。Fig. 11 に 1400°C における $3 \ln (I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}) - \ln N_{Al}$ を $(1-N_{Al})^2$ に対して示した。固相および液相で実験結果はよく直線で表わすことができる。このようにして求めた a_{Al} を Fig. 7 に破線で示

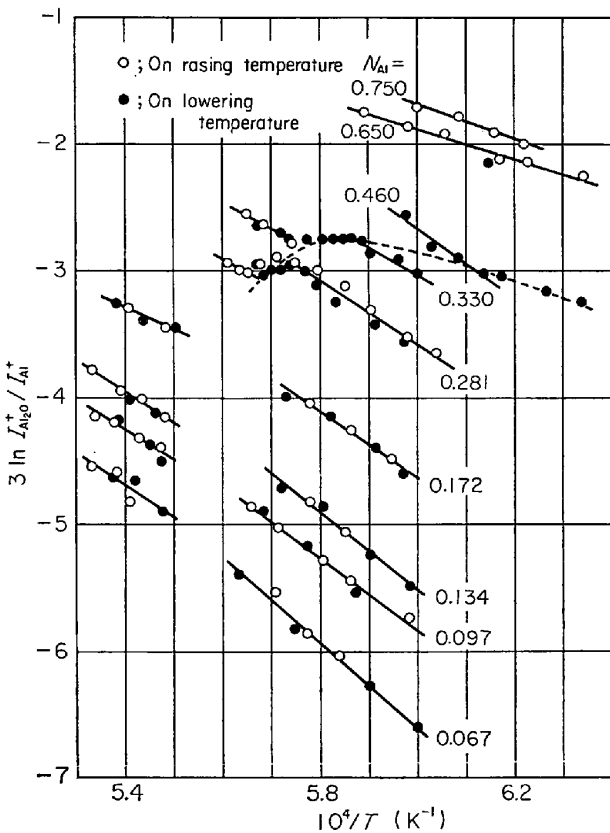


Fig. 10. Ion ratio according to Equation (36).

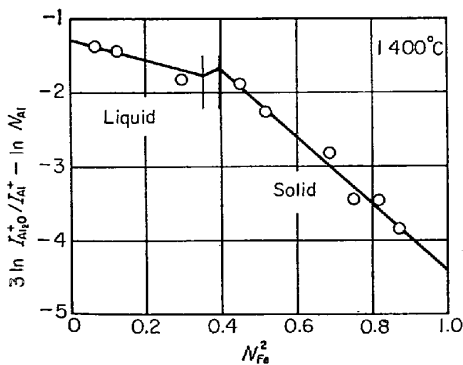


Fig. 11. Quadratic plots according to Equation (37).

した。 1400°C における γ_{Al} は 0.045 となった。この値と先にイオン強度比から求めた値との一致はよくない。Fig. 11 から γ_{Al} を計算する場合その値に影響するのは $I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}$ の大きさではなく、その N_{Al} による変化の度合である。Fig. 11 の関係の勾配が小なるほど γ_{Al} の値は大である。高 Al 合金のいくつかの実験でオリフィスに繊維状の蒸着物 (Al_2O_3 か?) が認められた。この現象が起これると I_{Al_2O} の測定値がばらつく傾向があった。簡単な仮定をおいて計算すると 1500°C , $N_{Al} = 0.5$ において P_{Al_2O} と P_{Al} はそれぞれ 0.8 および 0.4 Torr になる。そして全圧は 1.2 Torr にもなる。このことはオリフィスからの分子流が粘性流に近すぎ、流出気体中で分子相互の衝突の機会が増え、(3)式の逆反応が起り易くなることを意味している。したがって、 $I_{Al_2O}^{\dagger}$ あるいは $I_{Al_2O}^{\dagger}/I_{Al}^{\dagger}$ は N_{Al} の増加とともに(3)式の平衡から期待されるほどには増加せず Fig. 12 の関係の勾配は小さくなる。このため γ_{Al} の計算値は真の値より大きくなったものと考えられる。したがって本研究では γ_{Al} の値としてイオン強度比法によるものを探った。

Al_2O の蒸気が存在することからフラグメントによる I_{Al}^{\dagger} への寄与の可能性が考えられる。測定された I_{Al}^{\dagger} は Al 蒸気からの I_{Al}^{\dagger} と Al_2O のフラグメント I_{Al}^{\dagger} の和とする。

$$I_{Al}^{\dagger} = I_{Al}^{\dagger} + I_{Al}^{\dagger} \dots\dots\dots (38)$$

$$\text{また } I_{Al}^{\dagger} = k_{Al} P_{Al}/T \dots\dots\dots (39)$$

$$I_{Al}^{\dagger} = k_f P_{Al_2O}/T \dots\dots\dots (40)$$

$$I_{Al_2O}^{\dagger} = I_{Al_2O}^{\dagger} = k_{Al_2O} P_{Al_2O}/T \dots\dots\dots (41)$$

係数 k_{Al} , k_f , k_{Al_2O} はイオン化電圧の関数である。 k_f の値は Al_2O 分子からの Al^+ イオンの出現電圧 (フラグメント出現電圧) 以下では 0 となる。 Al_2O 分子から Al_2O^+ イオンの出現電圧は 7.7V ⁽¹⁷⁾ であることが知られているので、フラグメント出現電圧は 7.7V 以上である。今関数 R を(42)式で定義する。

$$R = \frac{I_{Al}^{\dagger}/I_{Al_2O}^{\dagger}}{(I_{Al}^{\dagger}/I_{Al_2O}^{\dagger})_{I.P. \leq A.P.}} \dots\dots\dots (42)$$

ここで $(I_{Al}^{\dagger}/I_{Al_2O}^{\dagger})_{I.P. \leq A.P.}$ はフラグメント出現電圧以下のイオン化電圧でのイオン強度比、 $I_{Al}^{\dagger}/I_{Al_2O}^{\dagger}$ はそれ以上のイオン化電圧におけるイオン強度比である。

(38)~(41)式を代入すると

$$R = (k'_{Al_2O}/k'_{Al} \cdot k_{Al_2O}) \{k_{Al} + k_f \cdot P_{Al_2O}/P_{Al}\} \dots\dots\dots (43)$$

ただし、 k'_{Al_2O} , k'_{Al} はフラグメント出現電圧以下のイオン化電圧における値、 k_{Al_2O} , k_{Al} , k_f をそれ以上の任意のイオン化電圧における値とする。(43)式において k_f が 0 以外の値を取る場合、 R は P_{Al_2O}/P_{Al} の関

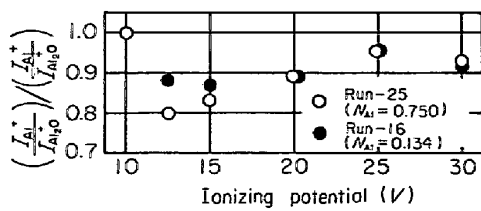


Fig. 12. Evaluation of the fragmentation ionization according to Equation (43).

数となる。したがって異なつた P_{Al_2O}/P_{Al} に対する R の値をイオン化電圧に対してプロットすると、フラグメント出現電圧以上では R は異なつた値を持つことになる。装置上の制約から、フラグメント出現電圧以下のイオン化電圧として 10V をえらんだ場合の R の値を 2 つの P_{Al_2O}/P_{Al} について種々なイオン化電圧に対して示したのが Fig. 12 である。実験 25 の P_{Al_2O}/P_{Al} の値は実験 16 のその約 5 倍である。イオン化電圧 30V までは R の値は一致しているので Al_2O からの I_{Al} への寄与は無視し得ることが判る。なお Al_2O のフラグメントとしては Al^{2+} が報告されている¹⁸⁾ことから I_{Al} への寄与は小さいものと考えられる。

5. 結 言

クヌーゼンセル質量分析計を用いて Al-Fe 合金の Al および Fe の活量係数を 1400° から 1600°C の温度範囲で測定した。全組成範囲にわたる活量曲線は 1400°C で示された。

Al の活量係数は、測定された組成・温度範囲で、よく DARKEN の二乗形式に従うことが確かめられた。

$\lim_{N_{Al} \rightarrow 0} \ln(I_{Al} N_{Fe} / I_{Fe} N_{Al})$ の温度依存性から $\ln \gamma_{Al}^0$ の温度式を導き、さらに α_{FeAl} の温度式と組合わせて Al の活量係数が温度および組成の関数として次式で表わされることを示した。

$N_{Al} \leq 0.33$ の固体合金に対して

$$\ln \gamma_{Al} = -(2880/T + 1.95)(1 - N_{Al})^2 - 5770/T + 3.51$$

$N_{Al} \leq 0.17$ の溶融合金に対して

$$\ln \gamma_{Al} = -(5060/T + 0.50)(1 - N_{Al})^2 - 3490/T + 2.05$$

また上式より、

$$\gamma_{Al}^0(1600^\circ\text{C}) = 0.049, \quad \epsilon_{Al}^{(Al)}(1600^\circ\text{C}) = +6.4$$

を得た。

また無限希薄溶液における Al の溶解熱として溶融合金に対して 17 kcal を得た。

同様の方法で γ_{Fe}^0 と $\epsilon_{Fe}^{(Fe)}$ の温度式を導いた。

$$\ln \gamma_{Fe}^0(s) = 3140/T - 5.79$$

$$\ln \gamma_{Fe}^0(l) = 444/T - 4.30$$

$$\epsilon_{Fe}^{(Fe)} = 2280/T + 6.93$$

また上式より、

$$\gamma_{Fe}^0(l)(1600^\circ\text{C}) = 0.017, \quad \epsilon_{Fe}^{(Fe)}(1600^\circ\text{C}) = 8.2$$

を得た。

本研究を行うに当つて実験に協力された修士課程学生 西知男、4 回生増田正孝の両君に感謝します。

本研究は文部省科学研究費 (49C955182) の助成を受けて行われたことを記して謝意を表します。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and T. P. FLORIDIS: Acta Met., 3 (1955), p. 456
- 2) T. C. WILDER and J. F. ELLIOTT: J. Electrochem. Soc., 107(1960), p. 628
- 3) R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 486
- 4) P. GROSS, D. L. LEVI, E. W. DEWING, and G. L. WILSON: "Physical Chemistry of Process Metallurgy", G. St. Pierre ed., part 1(1961), p. 403 [Interscience Publishers]
- 5) J. ELDRIDGE and K. L. KOMAREK: Trans. Met. Soc. AIME., 230(1964), p. 226
- 6) A. COSKUN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 253
- 7) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1872
- 8) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 113
- 9) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71(1967), p. 1403
- 10) 一瀬, 北尾, 盛: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2119
- 11) 加藤, 古川: 早稲田大学鑄物研究所報告 No. 27 (1973), p. 97
- 12) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys", (1958) [McGraw-Hill Book Co.]
- 13) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 80
- 14) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" vol. I (1960), [Addison-Wesley Publishing Co.]
- 15) R. HULTGREN: "Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", (1967) and (1968) [John Wiley & Sons, Inc.]
- 16) Y. H. CHOU and J. F. ELLIOTT: "Basic Open Hearth Steelmaking", AIME (1951), p. 638
- 17) R. F. PORTER, P. SCHISSEL and M. G. INGRAM: J. Chem. Phys., 23(1955), p. 339
- 18) J. DROWART, G. DEMARIA, R. P. BURNS, and M. G. INGRAM: J. Chem. Phys., 32(1960), p. 1366